

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-318541

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/46		7179-4F		
45/00		7344-4F		
45/37		7179-4F		
45/56		7179-4F		
// B 2 9 K 105: 04				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-132388	(71) 出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月25日	(72) 発明者	岡山 清明 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	椎嶋 隆 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	江間 重一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プラスチックの射出成形方法

(57) 【要約】

【目的】 プラスチックの射出成形方法において、樹脂材料が高温化することによる成形品の強度低下、耐熱性の低下、ガス焼けや着色などの外観の不良、金型境界面でのばり、末端部での充填不足などの成形不良の発生を防止すること。

【構成】 射出成形時に射出成形機のシリンダー内にガスを導入して加圧し、樹脂の流動性を高めることにより、成形不良の発生を抑制する。キャビティ内に出るガスを自発的または強制的に除去するガス抜きを組み合わせることによりその抑制効果を一段と高める。大気圧、40℃でガス体となる化合物を常温常圧に換算した容量で10～90%含有する熱可塑性樹脂組成物を、金型キャビティを大気に開放又は減圧した状態で金型キャビティに射出すると共に、気泡が生じる圧力以上の押圧力で後押しをすることを特徴とする射出成形方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧、40℃でガス体となる化合物を常温常圧に換算した容量で10～90%含有する熱可塑性樹脂組成物を、金型キャビティを大気に開放又は減圧にした状態で金型キャビティに射出すると共に、気泡が生じる圧力以上の押圧力で後押しをすることを特徴とする射出成形方法。

【請求項2】 ガスを射出成形機のシリンダー内に直接導入する請求項1記載の方法。

【請求項3】 ガスを射出成形機のシリンダー内で熱可塑性樹脂組成物に対して常温常圧に換算した容量で10～90%発生することが出来る量の発泡剤を用いる請求項1記載の方法。

【請求項4】 熱可塑性樹脂として、非晶性樹脂を用いる請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱可塑性樹脂の射出成形方法に関する。熱可塑性樹脂はその種類の多様性と優れた特性から、一般機械、輸送機器、電気電子機器等の製造、土木建設、鉱業、農林水産業からスポーツ、レジャー用品にいたる多岐にわたる分野で使用されている。

【0002】熱可塑性樹脂の使用時にはその成形加工性の良さから、押出し成形、ブロー成形、回転成形、圧空成形、プレス成形、及び射出成形等の多種類の成形方法が適用でき、樹脂の種類、用途、コスト、生産量などから最適の成形方法が選択され使用されている。なかでも射出成形は大量生産に適しており、コスト、成形品の強度、寸法精度、外観等に優れている点から広く普及している成形方法の一つである。

【0003】

【従来の技術】射出成形方法は、流動性を賦与するためにシリンダー内で熱可塑性樹脂を加熱し且つスクリー等で剪断力を付与することにより溶融攪拌し、一般に高圧（100気圧以上）の射出圧力で密閉した金型のキャビティ内に押し込み成形するものである。この為に熱可塑性樹脂は、シリンダー内又は金型内で全体ないし部分的にその樹脂の耐熱温度を超える高温になり、この為熱分解、酸化劣化、ないし加水分解反応などの各種の望ましくない副反応を惹起し易い。

【0004】これらの反応によって、成形品は強度の低下、耐熱性の低下、ガス焼けや着色などの外観の不良、金型境界面でのぼり、または末端部でのショートショットによる充填不足などの成形不良の原因となっている。（射出成形技術の基本と応用—日本プラスチック加工技術協会編集発行）

これらを防止するために、従来から熱可塑性樹脂に対してはフェノール系やヒンダードアミン系等の各種安定剤の添加やフタル酸エステル類等の流動性改良剤の添加、樹脂の改質やアロイ化などの工夫がなされ、また射出成

形機ではスクリー最適化設計を実施したり、金型の最適化等の多くの工夫がなされているが、安定剤の添加効果によって基本的な樹脂の特性を改良するには限界があり、流動性改良剤では多量に用いると機械強度の低下を引起し、アロイ化では耐衝撃強度の低下が認められるなどいずれの方法でも限界があった。（高分子添加剤の最新技術—CMC発行）

【0005】一方、従来から成形時に『射出成形機のシリンダーのノズル部や金型キャビティ内にガスを導入したり』（特公昭57-14968）、『発泡剤を使用すること』（特公昭43-16844）により0.5%以上成形品を発泡させる方法』は公知であるが、いずれも成形品全体または局部的に発泡させることにより、熱可塑性樹脂の射出成形品の欠点であった外観不良、特に偏肉部やリブなどの補強部に現われるひけ対策、あるいは軽量化対策として効果的な方法であるが、成形品は発泡に伴い強度の低下やガスによるフローマーク等の外観不良を引き起こすことがある。

【0006】なお、『ガスまたは発泡剤を用いず射出成形時に初め金型を一部開放させた状態で射出成形させて、その後圧縮成形する成形方法』（成形加工3（6）402（1991））は成型品の残留歪を改良するためにコンパクトディスクの用途で採用されたり、自動車内装用にシートとの張り合わせ成形などに採用されているが、成型流動性の改良は必ずしも十分ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】プラスチックの射出成形時の成形不良発生の主原因は、溶融した熱可塑性樹脂の耐熱温度に起因する温度制限下での流動性の不足にあることに着目し、その改善を計ることを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するための方法について鋭意検討を取り進めた結果、射出成形時に熱可塑性樹脂にガスを導入する事によって、可塑化され流動性が大幅に改良されることを見出し、かつ金型のキャビティで開放されるガスを自発的または強制的に除去することを組合わせることにより、強度の低下や外観の不良を回避して成形性を改良できることが可能となり、本発明に到達した。

【0009】すなわち、（1）大気圧、40℃でガス体となる化合物を常温常圧に換算した容量で10～90%含有する熱可塑性樹脂組成物を、金型キャビティを大気に開放又は減圧にした状態で金型キャビティに射出するとともに、気泡が生じる圧力以上の押圧力で後押しをすることを特徴とする射出成形方法、（2）ガスを射出成形機のシリンダー内に直接導入する上記（1）の方法、

（3）ガスを射出成形機のシリンダー内で熱可塑性樹脂組成物に対して常温常圧に換算した容量で10～90%発生することが出来る量の発泡剤を用いる上記（1）の方法、である。

3

【0010】(具体的説明)本発明で使用する熱可塑性樹脂とは、加熱によって軟化し外力によって変形するが、冷却するとその時の形状を保持する性質を有する合成樹脂のことをいい、特定の融点を持つポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン(PB)、ポリアミド(PA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアセタール(POM)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)などの結晶性樹脂や、特定の融点を持たないポリスチレン(PS)、ABS、ポリカーボネート(PC)、AS、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリアリレート(PAR)等の非晶性樹脂、あるいは液晶樹脂などの多くの材料があるが、結晶性樹脂や非晶性樹脂など特定の熱可塑性樹脂に限定されるものではなく、2種類以上の熱可塑性樹脂を組み合わせるか、予めPPE/PS、PPE/PA、PBT/ABS、PBT/PCなどの2種類以上のポリマーを組合わせてポリマーアロイとして樹脂組成物として用いることも可能である。なかでも本発明に使用する熱可塑性樹脂としては、非晶性樹脂が好ましい。

【0011】非晶性とは一般に明確な融点や測定可能な融解熱を有しないことを意味するが、本発明においてはゆっくり冷却する場合には多少の結晶性を示すものを含み、また本発明の効果を大きく損なわない範囲で結晶性を示すものを含んでもよい。ガラス転位温度、融点及び融解熱は、示差走査熱量計を用いて測定することができる。

【0012】この例としてはPERKIN-ELMER社製DSC-IIがある。この装置を用いて、融解熱は、1分間当たり10℃の昇温速度で、試料を予測される融点以上の温度に加熱し、次に試料を1分間当たり10℃の速度で降温し、30℃まで冷却し、そのまま約1分間放置した後、再び1分間当たり10℃の速度で加熱昇温する。融解熱は、昇温と降温のサイクルで測定した値が実験誤差範囲内で一定値となるものを採用する。本発明における非晶性熱可塑性樹脂とは、上記方法により測定される融解熱が1cal/g未満のものと定義する。

【0013】又、熱可塑性樹脂には繊維状や粒状または粉状の有機、無機物、およびこれらの2種以上を組み合わせたフィラーを配合させた熱可塑性樹脂組成物を用いることもできる。またそれぞれの目的に対応して、難燃剤や酸化防止剤、紫外線防止剤、着色剤、流動性改良剤、結晶化核剤、結晶化促進剤、離型剤や安定剤などの各種添加剤を使用することも可能である。フィラーとしてはガラス繊維、炭素繊維、ポリイミド繊維、アルミナ繊維等の繊維、チタン酸カリウム、炭化珪素、アルミナ、窒化珪素、等のウイスカー類、タルク、クレイ、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化

4

マグネシウム、水酸化バリウム、シラス、ガラスパルーン等の粒状や板状のもの等が挙げられる。

【0014】難燃剤としてはジフェニルクレジルホスフェートなどの燐酸エステル類、塩素化パラフィン等の塩素化合物、デカブロモチフェニルエーテル等の臭素化合物、三酸化アンチモン等が挙げられる。酸化防止剤としてはアルキルフェノール類やチオプロピオン酸エステル類が、紫外線防止剤としてはベンゾフェノン誘導体や各種のサリチル酸エステルなどがあり、着色剤としては酸化チタンなどの顔料や染料が用いられる。

【0015】流動性改良剤としてはフタル酸エステル類などが、滑剤としては流動パラフィン類や高級脂肪酸、ポリグリコール等のアルコール類、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸等が挙げられる。結晶化核剤としては硫酸化アルミや燐酸ソーダ等が、離型剤としてはシリコーン系化合物や、ワックス類が、熱安定剤としては各種金属石鹸やエポキシ化合物などが使用される。

【0016】次に本発明で使用するガスとは、1気圧での沸点が40℃以下の化合物、即ち大気圧、40℃でガス体となる化合物であり、好ましくは火災爆発や労働衛生上、および環境保安上問題が少なく、射出成形機に対する腐食性、さらには個別の熱可塑性樹脂に対して悪影響の少ないガスが望ましい。

【0017】具体的には、ヘリウム、アルゴン、窒素、二酸化炭素、アンモニアなどの無機ガス類、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ネオペンタン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ブタジエンなどの炭化水素類およびその混合物、クロロメタン、クロロエタン、クロロブタンなどの塩素系化合物、トリクロロフロロメタンなどの弗素系化合物、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミン類等が挙げられる。

【0018】又、シリンダー内でガスを発生させるもの(発泡剤)であっても良くこの場合、発泡剤としては二酸化炭素を発生させるものとして重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、クエン酸ナトリウムなど、窒素を発生させる発泡剤としてはアゾジカルボンアミド(ADC A)、p、p-オキシビス(ベンゼンスルフォニルヒドラジド)(OB SH)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)、アゾビスホルムアミド(ABF A)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、p-トルエンスルフォニルセミカルバジド(TSSC)、トリヒドラジノトリアジン(THT)などが挙げられる。

【0019】尚、ガス又は発泡剤は単独だけでなく2種類以上の混合物を用いることも可能である。添加するガスの量(発泡剤を使用する場合その添加量はシリンダー内で発生するガスの量に換算して)はシリンダー内で常温常圧換算で、樹脂組成物全体に対して10~90容量%であり、好ましくは20~90容量%、更に好ましくは20~60容量%である。

【0020】ガスを使用する場合は、逆止弁を設置した

導管から流量計でガスの体積を制御しながらシリンダーのメルティングゾーンに導入することが望ましく、一方発泡剤を使用する場合は、予め所定量を樹脂組成物に混合してシリンダー内に供給するか、又は単独に樹脂組成物とは別の供給口から所定量を定量的にシリンダー内に供給することが望ましい。なお射出成形機のシリンダー内に導入したガスを射出成形前にノズルなどから系外に散逸させないことが重要であり、この為ノズル先端にバルブ機構などを設ける事が必要となる。

【0021】成形品を実質的に発泡させないことが本発明の今一つの要件であるが、その具体的方法としては、射出成形時に樹脂を射出成形する前に、金型のキャビティ内の気体を金型を閉じた状態で、金型キャビティの一部から樹脂が流出しない限度で、間隙の流路から強制的に真空ポンプなどを用いて減圧して排除し、かつ樹脂の射出時および保圧中真空ポンプを稼働させることによりキャビティ内にできるガスを強制的に排除するか、または射出成形と圧縮成形とを組合わせた射出圧縮成型機を用*

表1

	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	比較例-1
レマベット330 (重量部)	100	100	100	100	100
ファインブロー (重量部) (CO ₂)	0.4 45vol%				
ADCA (重量部) (N ₂)		0.4 55vol%			
クエン酸ソーダ (重量部) (CO ₂)			0.4 45vol%		
窒素ガス				20vol%	
流動長 mm 射出圧 (700 kg/cm ²) (1,000 kg/cm ²)	285 420	300 440	315 425	330 470	156 230
物性 密度 (g/cm ³)	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
引張強度 (kg/cm ²)	1.305	1.300	1.300	1.315	1.315
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	83,500	84,200	81,300	85,000	85,100
曲げ強度 (kg/cm ²)	2,030	2,010	1,985	2,055	2,065

【0024】30%のガラス繊維で強化したポリエチレンテレフタレート樹脂(三菱油化製レマベット330)と発泡剤又はガスを表1のように日本製鋼所(株)J-100型射出成形機を用い、幅8mm、厚さ2mmの渦巻状のいわゆるスパイラル金型の端末を真空ポンプで56

*い、射出成形時にまず金型を部分的に開放した状態で射出しガス抜きするとともに次に圧縮成形する事が必要である。

【0022】このとき、成形品の重量がガスを用いないときの密度に対して0.5%以上減少していないことをガスが除去され発泡していないことの目安にするのが望ましい。なお射出成形機の種類、形式、複合組合せなどについては特に制限の必要はない。

【0023】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれによりその範囲を限定されるものではない。各実施例での発泡剤としては、ファインブロー(三菱油化製発泡剤、商品名)ADCA(アゾジカルボンアミド)、クエン酸ソーダ、又ガスとしては窒素ガスをを用いた。

【実施例】

実施例1-1～1-4及び比較例1

【表1】

0 Torrに減圧し、成形温度265℃、金型温度を90℃で成形し、その流動長を測定した。又成形品の比重とその物性を測定し、比較例として発泡剤及びガスをを用いない事以外は実施例と同様に実施しそれぞれを対比した。結果を表1に示す。

【0025】実施例2-1~2-4及び比較例2

* * 【表2】

表2

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	比較例2
ユーピロンS-2000 (重量部)	100	100	100	100	100
ファインブロー (重量部) (CO ₂)	0.4 40vol%				
ADCA (重量部) (N ₂)		0.4 50vol%			
クエン酸ソーダ (重量部) (CO ₂)			0.4 40vol%		
窒素ガス				20vol%	
流動長 mm 射出圧 (700 kg/cm ²) (1,000 kg/cm ²)	440 500	380 470	470 580	390 490	190 205

【0026】ポリカーボネート（三菱瓦斯化学製ユーピ 20※その流動長を測定した。結果を表2に示す。
 ロンS-2000）を用いて実施例1と同様の方法で表 【0027】実施例3-1~3-4及び比較例3
 2の内容で成形温度290℃金型温度90℃で成形し、※ 【表3】

表3

	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4	比較例3
ポリフェニレエテル H-40 (重量部)	100	100	100	100	100
ファインブロー (重量部) (CO ₂)	0.4 35vol%				
ADCA (重量部) (N ₂)		0.4 45vol%			
クエン酸ソーダ (重量部) (CO ₂)			0.4 35vol%		
窒素ガス				20vol%	
流動長 mm 射出圧 (1,000 kg/cm ²) (1,500 kg/cm ²)	9.5 12.0	8.4 10.9	5.9 10.3	10.3 15.2	2.8 4.1

【0028】ポリフェニレンエーテル（日本ポリエー
 ル製H-40）を用いて表3のように東洋機械金属
 （株）TU-15型射出成形機を用い、幅8mm、厚さ
 0.5mmのパーフロー金型の端末を真空ポンプで560

Torrに減圧にし、成形温度310℃、金型温度を120
 ℃で成形した。結果を表3に示す。

【0029】実施例4

【表4】

表4

材料	実施例 4	比較例 4
レマベット330 (重量部)	100	100
ファインブロー (〃)	0.4	—
(CO ₂)	45vol%	—
射出条件 射出圧	300 kg/cm ²	1,200 kg/cm ²
プレス条件 プレス圧	20 t	200 t
成形品 重量 (g)	330	330
密度 (g/cm ³)	1.55	1.55

【0030】実施例1と同じ30%ガラス繊維強化ポリエチレンテレフタレート樹脂を表4のように小松製作所(株)製200T射出圧縮成形機を用い、200×150×50mmで厚さ3mmの箱状の金型を用い、成形温度260℃、金型温度80℃で射出成形した。次に5mm/sのプレス速度でプレスを実施し、ばりの発生がなくフル充填する条件を選択した。比較例-4として発泡剤を添加しないこと以外は実施例4と同様に実施し、その成形条件と成形品の比重とを対比した。結果を表4に示す。

【0031】

【発明の効果】実施例1～3の結果から、物性の低下を起こすことなく、実施例は比較例に対して2倍以上の流動性を示した。また実施例4で明らかなように射出圧縮成形では発泡剤を用いることにより4分の1以下の射出および圧縮条件で成形できることが判明した。又いずれの実施例でも成形品の比重はガスを導入したにもかかわらず発泡率(成形品の密度の変化)は0.5%以下であり実質上発泡していないことを確認した。